



**PRIORITY  
DOCUMENT**  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung  
einer Patentanmeldung**

**Aktenzeichen:** 103 17 395.1

**Anmeldetag:** 15. April 2003

**Anmelder/Inhaber:** Basell Polyolefine GmbH, Wesseling/DE

**Bezeichnung:** Katalysatorsysteme vom Typ der Ziegler-Natta-Katalysatoren und ein Verfahren zu deren Herstellung

**IPC:** C 08 F 4/654

**Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.**

München, den 18. November 2003  
Deutsches Patent- und Markenamt  
Der Präsident  
Im Auftrag

Siegler

Katalysatorsysteme vom Typ der Ziegler-Natta-Katalysatoren und ein Verfahren zu deren Herstellung

Beschreibung

5

Die vorliegende Erfindung betrifft Katalysatorsysteme vom Typ der Ziegler-Natta-Katalysatoren, ein Verfahren zu deren Herstellung, und deren Verwendung zur Polymerisation von Olefinen.

Katalysatorsysteme vom Typ der Ziegler-Natta-Katalysatoren sind seit langem bekannt. Diese 10 Systeme werden insbesondere zur Polymerisation von  $C_2-C_{10}$ -Alk-1-enen verwendet und enthalten u.a. Verbindungen des mehrwertigen Titans, Aluminiumhalogenide und/oder Aluminiumalkyle, sowie ein geeignetes Trägermaterial. Die Herstellung der Ziegler-Natta Katalysatoren geschieht üblicherweise in zwei Schritten. Zuerst wird die titanhaltige Feststoffkomponente hergestellt. Anschließend wird diese mit dem Cokatalysator umgesetzt. Mit Hilfe der so erhaltenen Katalysatoren 15 wird anschließend die Polymerisation durchgeführt.

Bei Verwendung von oxidischen Trägermaterialien wird meist zuerst eine Magnesiumverbindung auf dem Träger aufgebracht und in einem späteren Schritt die Titankomponente zugegeben. Ein derartiges Herstellverfahren ist beispielsweise in der EP-A-594915 offenbart.

20

Auch bei der zusätzlichen Verwendung von Lewisbasen wird in der Regel zuerst die Magesiumkomponente und anschliessend die Titankomponente auf dem Trägermaterial aufgebracht. In der EP-A-014523 wird ein beispielsweise ein Verfahren zur Herstellung von Ziegler-Katalysatoren beschrieben, wobei ein anorganisches Oxid mit einem Magnesiumalkyl und einem Halogenierungsreagenz in beliebiger Reihenfolge umgesetzt wird und das entstehende Zwischenprodukt mit einer Lewisbase und Titantrachlorid in beliebiger Reihenfolge umgesetzt wird. Dieser Katalysator kann zusammen mit einem Aluminiumalkyl und weiteren Lewisbasen zur Polymerisation 25 von Olefinen eingesetzt werden.

30 Nur wenige Verfahren sind beschrieben in denen zuerst die Titankomponente und anschliessend die Magnesiumverbindung zugegeben wird.

In der WO 99/46306 ist ein Verfahren zur Herstellung von Ziegler-Natta-Katalysatoren offenbart, worin ein Kieselgel silyliert, anschliessend mit einer Titanverbindung kontaktiert wird und das so 35 erhaltene Zwischenprodukt mit einem Alkylmagnesiumalkoxid umgesetzt wird. Lewisbasen werden nicht verwendet.

Ein weiteres Verfahren zur Herstellung von Ziegler-Natta-Katalysatoren ist in der EP-A-027733 offenbart, worin ein oxidisches Trägermaterial mit einer Titanverbindung kontaktiert wird, das so 40 erhaltene Zwischenprodukt mit einer Alkylmagnesiumverbindung umgesetzt wird und anschlie-

ssend ein Reagenz ausgewählt aus der Gruppe Chlorwasserstoff, Bromwasserstoff, Wasser, Essigsäure, Alkohole, Carbonsäure, Phosphorpentachlorid, Silicontetrachlorid, Acetylen oder Gemische davon zugegeben wird. Auch hier werden keine weiteren Lewisbasen verwendet.

5 Der vorliegenden Erfindung lag nun die Aufgabe zugrunde, einen Ziegler-Katalysator zu entwickeln, der eine hohe Produktivität zeigt und ein gutes Comonomereinbauverhalten aufweist und gleichzeitig Polymere mit hoher Schüttdichte ergibt. Das Comonomereinbauverhalten von verschiedenen Katalysatorsystemen zeigt sich bei gleichem Verhältnis von Ethylen zu Comonomer im Reaktor durch die Bildung von Copolymeren mit einer niedrigeren Dichte. Des weiteren sollten 10 die entstehenden Copolymeren vor allem im Bereich niedriger Dichten einen geringen Gehalt an extrahierbaren Anteilen aufweisen. Üblicherweise zeigen Copolymeren, welche mittel eines Ziegler-Katalysators hergestellt sind vor allem bei Dichten im Bereich von 0,91 bis 0,93 g/cm<sup>3</sup> noch recht hohe Anteile an extrahierbaren, d.h niedermolekularen Anteilen.

15 Demgemäß wurde ein Verfahren zur Herstellung von Katalysatorsystemen vom Typ der Ziegler-Natta-Katalysatoren gefunden, dadurch gekennzeichnet, dass es folgende Schritte enthält:

- A) Kontaktieren eines anorganischen Metalloxides mit einer tetravalenten Titanverbindung und
- 20 B) Kontaktieren der aus Schritt A) erhaltenen Zwischenstufe mit einer Magnesiumverbindung  $MgR^1_nX^{1-2-n}$ , worin  $X^1$  unabhängig voneinander Fluor, Chlor, Brom, Jod, Wasserstoff,  $NR^X_2$ ,  $OR^X$ ,  $SR^X$ ,  $SO_3R^X$  oder  $OC(O)R^X$ , und  $R^1$  und  $R^X$  unabhängig voneinander ein  $C_1$ - $C_{20}$  lineares, verzweigtes oder cyclisches Alkyl, ein  $C_2$ - $C_{10}$ -Alkenyl, ein Alkylaryl mit 1-10 C-Atomen im Alkylrest und 6-20 C-Atomen im Arylrest oder ein  $C_6$ - $C_{18}$ -Aryl bedeuten und  $n$  gleich 1 oder 2 ist,
- 25 C) Kontaktieren der aus Schritt B) erhaltenen Zwischenstufe mit einem Halogenierungsreagenz und
- 30 D) Kontaktieren der aus Schritt C) erhaltenen Zwischenstufe mit einer Donorverbindung.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung sind Katalysatorsysteme vom Typ der Ziegler-Natta-Katalysatoren herstellbar durch das erfindungsgemäße Verfahren, vorpolymerisierte Katalysatorsysteme und ein Verfahren zur Polymerisation oder Copolymerisation von Olefinen bei Temperaturen von 20 bis 150°C und Drücken von 1 bis 100 bar, dadurch gekennzeichnet, daß die Polymerisation oder Copolymerisation in Gegenwart mindestens eines erfindungsgemäßen Katalysatorsystems und gegebenenfalls einer Aluminiumverbindung als Cokatalysator durchgeführt wird.

Als anorganisches Metalloxid wird z.B. Silicagel, Aluminiumoxid, Hydrotalcit, mesoporöse Materialien und Aluminosilikat und insbesondere Silicagel verwendet.

Das anorganische Metalloxid kann vor der Umsetzung in Schritt A) auch schon partiell oder ganz 5 modifiziert werden. Das Trägermaterial kann z.B. unter oxidierenden oder nicht-oxidierenden Bedingungen bei Temperaturen von 100 bis 1000°C, gegebenenfalls in Gegenwart von Fluorierungsmitteln, wie beispielsweise Ammoniumhexafluorosilikat, behandelt werden. So kann unter anderem der Wasser- und/oder OH-Gruppengehalt variiert werden. Bevorzugt wird das Träger- 10 material vor seiner Verwendung im erfindungsgemäßen Verfahren im Vakuum 1 bis 10 Stunden bei 100 bis 800°C, bevorzugt bei 150 bis 650°C getrocknet. Wenn das anorganische Metalloxid Silica ist, so wird dieses vor Schritt A) nicht mit einem Organosilan umgesetzt.

In der Regel besitzt das anorganische Metalloxid einen mittleren Teilchendurchmesser von 5 bis 200 µm, bevorzugt von 10 bis 100 µm, und besonders bevorzugt von 20 bis 70 µm, ein mittleres 15 durchschnittliches Porenvolumen von 0,1 bis 10 ml/g, insbesondere von 0,8 bis 4,0 ml/g und besonders bevorzugt von 0,8 bis 2,5 ml/g, und eine spezifische Oberfläche von 10 bis 1000 m<sup>2</sup>/g, insbesondere von 50 bis 900 m<sup>2</sup>/g, insbesondere von 100 bis 600 m<sup>2</sup>/g. Das anorganische Metalloxid kann sphärisch oder granulär sein und ist bevorzugt sphärisch.

20 Die spezifische Oberfläche und das mittlere Porenvolumen werden durch Stickstoff-Adsorption gemäss der BET Methode, wie z.B. in S. Brunauer, P. Emmett und E. Teller im Journal of the American Chemical Society, 60, (1939), Seite 209-319 beschrieben, bestimmt.

In einer anderen bevorzugten Ausführungsform wird als anorganisches Metalloxid sprühgetrocknetes Silicagel eingesetzt. Im allgemeinen weisen die Primärpartikel des sprühgetrockneten 25 Silicagels einen mittleren Teilchendurchmesser von 1 bis 10 µm, insbesondere von 1 bis 5 µm auf. Bei den sogenannten Primärpartikeln handelt es sich dabei um poröse, granuläre Silicagel- 30 partikel, welche durch Mahlung, gegebenenfalls nach entsprechender Siebung, aus einem SiO<sub>2</sub>-Hydrogel erhalten werden. Durch Sprühgetrocknung der mit Wasser oder einem aliphatischen Alkohol vermischten Primärpartikel kann dann das sprühgetrocknete Silicagel dargestellt werden. Ein solches Silicagel ist aber auch im Handel erhältlich. Das so erhältliche sprühgetrocknete Silicagel 35 ist u.a. auch noch dadurch charakterisiert, daß es Hohlräume bzw. Kanäle mit einem mittleren Durchmesser von 1 bis 10 µm, insbesondere von 1 bis 5 µm aufweist, deren makroskopischer Volumenanteil am Gesamtpartikel im Bereich von 5 bis 20 %, insbesondere im Bereich von 5 bis 15 % liegt. Diese Hohlräume bzw. Kanäle wirken sich zumeist positiv auf die diffusionskontrollierte Versorgung mit Monomeren und Cokatalysatoren und damit auch auf die Polymerisationskinetik aus.

40 Das anorganische Metalloxid wird in Schritt A) zuerst mit einer tetravalente Titanverbindungen umgesetzt. Dazu werden im allgemeinen Verbindungen des vierwertigen Titans der Formel

( $R^3O)_tX^2_{4-t}Ti$  eingesetzt, wobei der Rest  $R^3$  die gleiche Bedeutung wie für  $R$  und  $X^2$  die gleiche Bedeutung wie für  $X$  weiter oben definiert besitzt und  $t$  eine Zahl von 0 bis 4 ist. Geeignet sind z.B. Tetraalkoxytitan (  $t$  gleich 4) wie Tetramethoxytitan, Tetraethoxytitan, Tetrapropoxytitan, Tetraisopropoxytitan, Tetrabutoxytitan oder Titan(IV)-(2-ethylhexylat), Trialkoxytitanhalogenide (  $t$  gleich 3 und  $X^2$  gleich Halogenid) wie z.B. Titanchloridtrisopropylat und Titan tetrahalogenide (  $t$  gleich 0,  $X^2$  gleich Halogen). Bevorzugt sind Titanverbindungen mit  $X^2$  gleich Chlor oder Brom, von denen Chlor besonders bevorzugt ist. Ganz besonders bevorzugt wird Titan tetrachlorid verwendet.

10 Schritt A) kann in jedem aprotischen Lösungsmittel durchgeführt werden. Besonders geeignet sind aliphatische und aromatische Kohlenwasserstoffe in denen die Titanverbindung löslich ist, wie z.B. Pentan, Hexan, Heptan, Oktan, Dodekan, einem Benzol oder einem  $C_7$  bis  $C_{10}$ -Alkylbenzol wie Toluol, Xylol oder Ethylbenzol. Ein besonders bevorzugtes Lösungsmittel ist Ethylbenzol.

15 Meist wird das anorganische Metalloxid im aliphatischen und aromatischen Kohlenwasserstoff aufgeschlämmt und dazu die Titanverbindung zugegeben. Die Titanverbindung kann dabei als Reinsubstanz oder aber gelöst in einem aliphatischen und aromatischen Kohlenwasserstoff, bevorzugt Pentan, Hexan, Heptan, oder Toluol zugegeben werden. Es ist jedoch z.B. auch möglich die Lösung der metallorganischen Verbindung zum trockenen anorganischen Metalloxid zuzugeben. Bevorzugt wird die Titanverbindung mit dem Lösungsmittel vermischt und anschliessend zu dem suspendierten anorganischen Metalloxid zuzugeben. Bevorzugt ist die Titanverbindung im Lösungsmittel löslich. Reaktionsschritt A) kann bei Temperaturen von 0 bis 150°C, bevorzugt von 20 bis 80°C durchgeführt werden.

20 25 Die Menge an eingesetzter Titanverbindung wird üblicherweise so gewählt, dass sie in einem Bereich von 0,1 bis 20, bevorzugt von 0,5 bis 15 und besonders bevorzugt von 1 bis 10 mmol/g anorganisches Metalloxid liegt.

30 Es ist auch möglich nur einen Teil der Titanverbindung 50 bis 99 Gew.-% der Gesamtmenge an zu verwendender Titanverbindung in Schritt A) zuzugeben und die restliche in einem oder mehreren der weiteren Schritte zuzugeben. Bevorzugt wird die metallorganische Verbindung in ihrer Gesamtmenge in Schritt A) eingesetzt.

35 40 In Schritt B) wird die aus Schritt A) erhaltene Zwischenstufe, meist ohne Aufarbeitung oder Isolation, mit der Magnesiumverbindung  $MgR^1_nX^1_{2-n}$ , worin  $X^1$  unabhängig voneinander Fluor, Chlor, Brom, Jod, Wasserstoff,  $R^X$ ,  $NR^X_2$ ,  $OR^X$ ,  $SR^X$ ,  $SO_3R^X$  oder  $OC(O)R^X$ , und  $R^1$  und  $R^X$  unabhängig voneinander ein  $C_1$ - $C_{20}$  lineares, verzweigtes oder cyclisches Alkyl, ein  $C_2$ - $C_{10}$ -Alkenyl, ein Alkylaryl mit 1-10 C-Atomen im Alkylrest und 6-20 C-Atomen im Arylrest oder ein  $C_6$ - $C_{18}$ -Aryl bedeuten und  $n$  gleich 1 bis 2 ist, umgesetzt. Als Magnesiumverbindung  $MgR^1_nX^1_{2-n}$  gelten auch Gemische

der individuellen Magnesiumverbindung  $MgR^1_nX^{1-2-n}$ .

$X^1$  hat die gleiche Bedeutung wie weiter oben für X definiert. Bevorzugt ist  $X^1$  Chlor, Brom, Methoxy, Ethoxy, Isopropoxy, Butoxy oder Acetat.

5  $R^1$  und  $R^X$  haben die gleiche Bedeutung wie weiter oben für R aufgeführt. Insbesondere ist  $R^1$  unabhängig voneinander Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, sec.-Butyl, iso-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, sec.-Pentyl, iso-Pentyl, n-Hexyl, n-Heptyl, n-Octyl. Benzyl, o-, m-, p-Methylbenzyl, 1- oder 2-Ethylphenyl, Phenyl oder 1-Naphthyl.

10 Als Magnesiumverbindungen kommen insbesondere Magnesiumalkylhalogenide, Magnesiumalkyle und Magnesiumaryle, sowie Magnesiumalkoxy- und Magnesiumaryloxyalkylverbindungen in Betracht, wobei bevorzugt Magnesiumdi-(C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-alkyl)-Verbindungen und insbesondere Magnesiumdi-(C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-alkyl)-Verbindungen verwendet werden.

15 In einer besonders bevorzugten Ausführungsform werden Magnesiumverbindung MgR<sup>1</sup><sub>2</sub> verwendet, wie z.B. Dimethylmagnesium, Diethylmagnesium, Dibutylmagnesium, Dibenzylmagnesium, (Butyl)(Ethyl)magnesium oder (Butyl)(Octyl)magnesium. Diese zeichnen sich unter anderem wegen ihrer guten Löslichkeit in apolaren Lösungsmitteln aus. Besonders bevorzugt sind (n-Butyl)-(Ethyl)magnesium und (Butyl)(Octyl)magnesium. In gemischten Verbindungen wie z.B. (Butyl)(Octyl)magnesium können die Reste R<sup>1</sup> dabei in verschiedenen Verhältnissen zueinander vorliegen, so wird z.B. bevorzugt (Butyl)<sub>1,5</sub>(Octyl)<sub>0,5</sub>magnesium verwendet.

20 Als Lösungsmittel für Schritt B) sind die gleichen wie für Schritt A) geeignet. Besonders geeignet sind aliphatische und aromatische Kohlenwasserstoffe in denen die Magnesiumverbindung löslich ist, wie z.B. Pentan, Hexan, Heptan, Oktan, Isooktan, Nonan, Dodekan, Cyclohexan, Benzol oder einem C<sub>7</sub>- bis C<sub>10</sub>-Alkylbenzol wie Toluol, Xylol oder Ethylbenzol. Ein besonders bevorzugtes Lösungsmittel ist Heptan.

25 30 Meist wird die aus Schritt A) erhaltene Zwischenstufe im aliphatischen und/oder aromatischen Kohlenwasserstoff aufgeschlämmt und dazu die Magnesiumverbindung zugegeben. Die Magnesiumverbindung kann dabei als Reinsubstanz oder aber bevorzugt gelöst in einem aliphatischen und aromatischen Kohlenwasserstoff, wie z.B. Pentan, Hexan, Heptan oder Toluol zugegeben werden. Es ist jedoch z.B. auch möglich die Lösung der Magnesiumverbindung zu der aus Schritt 35 A) erhaltene Zwischenstufe zuzugeben. Die Reaktion wird üblicherweise bei Temperaturen im Bereich von 0 bis 150°C, bevorzugt von 30 bis 120°C und besonders bevorzugt von 40 bis 100°C durchgeführt.

40 Die Magnesiumverbindung wird üblicherweise in einem Bereich von 0,1 bis 20, bevorzugt von 0,5 bis 15 und besonders bevorzugt von 1 bis 10 mmol/g pro g anorganisches Metalloxid eingesetzt.

Im allgemeinen wird ein molares Verhältnis von eingesetzter Titanverbindung zu eingesetzter Magnesiumverbindung verwendet, welches im Bereich von 10:1 bis 1:20, bevorzugt von 1:1 bis 1:3 und besonders bevorzugt von 1:1,1 bis 1:2 liegt.

5 Die aus Reaktionsschritt B) erhaltene Zwischenstufe wird, bevorzugt ohne Zwischenisolierung, in Schritt C) mit dem Halogenierungsreagenz umgesetzt.

Als Halogenierungsreagenz kommen solche Verbindungen in Frage, die die eingesetzte Magnesiumverbindung halogenieren können, wie z.B. Halogenwasserstoffe, wie HF, HCl, HBr und HJ, 10 Siliconhalogenide wie z.B. Teterachlorsilan, Trichlomethylsilan, Dichlormethylsilan oder Trimethylchlorsilan, Carbonsäurehalogenide, wie Acetylchlorid, Formylchlorid oder Propionsäurechlorid, Borhalogenide, Phosphorpentachlorid, Thionylchlorid, Sulfurylchlorid, Phosgen, Nitrosylchlorid, Mineralsäurehalogenide, Chlor, Brom, chlorierte Polysiloxane, Alkylaluminiumchloride, Aluminiumtrichlorid, Ammoniumhexafluorosilikat und Alkylhalogenverbindungen der Formel  $R^Y_s-C-Y_{4-s}$ , 15 worin  $R^Y$  Wasserstoff oder ein  $C_{1-C_{20}}$  lineares, verzweigtes oder cyclisches Alkyl ist, wie z.B. Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, sec.-Butyl, iso-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, sec.-Pentyl, iso-Pentyl, n-Hexyl, n-Heptyl, n-Octyl, n-Nonyl, n-Decyl oder n-Dodecyl, Cyclopropan, Cyclobutan, Cyclopantan, Cyclohexan, Cycloheptan, Cyclooctan, Cyclonanon oder Cyclododekan, wobei die Reste  $R^Y$  auch durch Chlor oder brom substituiert sein können, Y Chlor oder Brom und s 0, 1, 2 20 oder 3 bedeutet. Halogenierungsreagenzien wie Titanetrahalogenide, beispielsweise Titanetrachloride sind wenig geeignet. Bevorzugt wird ein Chlorierungsreagens verwendet. Bevorzugte Halogenierungsreagenzien sind Alkylhalogenverbindungen der Formel  $R^Y_s-C-Y_{4-s}$ , wie Methylchlorid, Ethylchlorid, n-Propylchlorid, n-Butylchlorid, tert-Butylchlorid, Dichlormethan, Chloroform oder Tetrachlorkohlenstoff. Ganz besonders bevorzugt sind hierbei Alkylhalogenidverbindungen der 25 Formel  $R^Y-C-Cl_3$  wobei  $R^Y$  bevorzugt Wasserstoff, Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, sec.-Butyl, iso-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, sec.-Pentyl, iso-Pentyl oder n-Hexyl ist. Sie ergeben Katalysatoren mit besonders hohen Produktivitäten. Ganz besonders bevorzugt ist hierbei Chloroform.

30 Als Lösungsmittel für die Umsetzung mit dem Halogenierungsreagenz eignen sich prinzipiell die gleichen wie für Schritt A). Die Reaktion wird üblicherweise bei Temperaturen im Bereich von 0 bis 200°C und bevorzugt von 20 bis 120°C durchgeführt.

Im allgemeinen wird ein molares Verhältnis von eingesetztem Halogenierungsreagenz zu eingesetzter Magnesiumverbindung verwendet, welches im Bereich von 4:1 bis 0,05:1, bevorzugt von 35 3:1 bis 0,5:1 und besonders bevorzugt von 2:1 bis 1:1 liegt. Die Magnesiumverbindung kann dadurch teilweise oder vollständig halogeniert werden. Bevorzugt wird die Magnesiumverbindung vollständig halogeniert.

Die aus Schritt C) erhaltene Zwischenstufe wird zumeist ohne Zwischenisolierung mit einer oder mehreren, bevorzugt einer Donorverbindung umgesetzt.

Geeignete Donorverbindungen besitzen mindestens ein Atom der Gruppen 15 und/oder 16 des

5 Periodensystems der Elemente, beispielsweise mono- oder polyfunktionelle Carbonsäuren, Carbonsäureanhydride und Carbonsäureester, ferner Ketone, Ether, Alkohole, Lactone, sowie phosphor- und siliciumorganische Verbindungen. Bevorzugt wird eine Donorverbindung welche mindestens ein Stickstoffatom enthält, bevorzugt ein Stickstoffatom enthält, verwendet, beispielsweise mono- oder polyfunktionelle Carbonsäureamide, Aminosäuren, Harnstoffe, Imine oder Amine.

10 Bevorzugt wird eine Stickstoff enthaltende Verbindung oder Gemische von mehreren, Stickstoff enthaltenden Verbindungen verwendet. Bevorzugt werden Amine der Formel  $NR^4_2R^5$ , worin  $R^4$  und  $R^5$  unabhängig voneinander für  $C_1-C_{20}$  lineares, verzweigtes oder cyclisches Alkyl ist, wie z.B. Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, sec.-Butyl, iso-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, sec.-Pentyl, iso-Pentyl, n-Hexyl, n-Heptyl, n-Octyl, n-Nonyl, n-Decyl oder n-Dodecyl, Cyclopropan, Cyclobutan, Cyclopantan, Cyclohexan, Cycloheptan, Cyclooctan, Cyclonanon oder Cyclododekan,  $C_2-C_{20}$ -Alkenyl, wobei das Alkenyl linear, cyclisch oder verzweigt sein kann und die Doppelbindung intern oder endständig sein kann, wie z.B. Vinyl, 1-Allyl, 2-Allyl, 3-Allyl, Butenyl, Pentenyl, Hexenyl, Cyclopentenyl, Cyclohexenyl, Cyclooctenyl oder Cyclooctadienyl,  $C_6-C_{20}$ -Aryl, wobei der Arylrest durch weitere Alkylgruppen substituiert sein kann, wie z.B. Phenyl, Naphthyl, Biphenyl, Anthranyl, o-, m-, p-Methylphenyl, 2,3-, 2,4-, 2,5-, oder 2,6-Dimethylphenyl, 2,3,4-, 2,3,5-, 2,3,6-, 2,4,5-, 2,4,6- oder 3,4,5-Trimethylphenyl, oder Arylalkyl, wobei das Arylalkyl durch weitere Alkylgruppen substituiert sein kann, wie z.B. Benzyl, o-, m-, p-Methylbenzyl, 1- oder 2-Ethylphenyl, wobei gegebenenfalls auch  $R^4$  und  $R^5$  zu einem 5- oder 6-gliedrigen Ring verbunden sein können und die organischen Reste  $R^4$  und  $R^5$  auch durch Halogene, wie z.B. Fluor, Chlor oder Brom substituiert sein können oder für  $SiR^6_3$ .  $R^4$  kann ausserdem zusätzlich Wasserstoff bedeuten. Bevorzugt sind Amine bei denen ein  $R^4$  Wasserstoff bedeutet. Als Si-organische Reste  $SiR^6_3$  kommen für  $R^6$  die gleichen Reste, wie oben für  $R^5$  näher ausgeführt in Betracht, wobei gegebenenfalls auch zwei  $R^6$  zu einem 5- oder 6-gliedrigen Ring verbunden sein können. Beispiele für geeignete Si-organische Reste sind Trimethylsilyl, Triethylsilyl, Butyldimethylsilyl, Tributylsilyl, Triallylsilyl, Triphenylsilyl oder Dimethylphenylsilyl. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform werden Aminen der Formel  $HN(SiR^6_3)_2$  verwendet und insbesondere solche in denen  $R^6$  ein  $C_1-C_{20}$  lineares, verzweigtes oder cyclisches Alkyl ist, wie z.B. Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, sec.-Butyl, iso-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, sec.-Pentyl, iso-Pentyl, n-Hexyl, n-Heptyl, n-Octyl, n-Nonyl, n-Decyl oder n-Dodecyl, Cyclopropan, Cyclobutan, Cyclopantan, Cyclohexan, Cycloheptan, Cyclooctan, Cyclonanon oder Cyclododekan. Ganz besonders bevorzugt ist Hexamethyldisilazan.

Weitere bevorzugte Donorverbindungen sind Carbonsäureester der Formel  $R^7-CO-OR^8$ , worin  $R^7$  und  $R^8$  für  $C_1-C_{20}$  lineares, verzweigtes oder cyclisches Alkyl ist, wie z.B. Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, sec.-Butyl, iso-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, sec.-Pentyl, iso-Pentyl, n-Hexyl, n-

40 Heptyl, n-Octyl, n-Nonyl, n-Decyl oder n-Dodecyl, Cyclopropan, Cyclobutan, Cyclopantan, Cyclo-

hexan, Cycloheptan, Cyclooctan, Cyclononan oder Cyclododekan, C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>-Alkenyl, wobei das Alkenyl linear, cyclisch oder verzweigt sein kann und die Doppelbindung intern oder endständig sein kann, wie z.B. Vinyl, 1-Allyl, 2-Allyl, 3-Allyl, Butenyl, Pentenyl, Hexenyl, Cyclopentenyl, Cyclohexenyl, Cyclooctenyl oder Cyclooctadienyl, C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>-Aryl, wobei der Arylrest durch weitere Alkylgruppen substituiert sein kann, wie z.B. Phenyl, Naphthyl, Biphenyl, Anthranyl, o-, m-, p-Methylphenyl, 2,3-, 2,4-, 2,5-, oder 2,6-Dimethylphenyl, 2,3,4-, 2,3,5-, 2,3,6-, 2,4,5-, 2,4,6- oder 3,4,5-Trimethylphenyl, oder Arylalkyl, wobei das Arylalkyl durch weitere Alkylgruppen substituiert sein kann, wie z.B. Benzyl, o-, m-, p-Methylbenzyl, 1- oder 2-Ethylphenyl, wobei gegebenenfalls auch R<sup>7</sup> und R<sup>8</sup> auch durch Halogene, wie z.B. Fluor, Chlor oder Brom substituiert sein können.

oder für SiR<sup>9</sup><sub>3</sub>. R<sup>7</sup> kann ausserdem zusätzlich Wasserstoff bedeuten. Als Si-organische Reste SiR<sup>9</sup><sub>3</sub> kommen für R<sup>9</sup> die gleichen Reste, wie oben für R<sup>7</sup> näher ausgeführt in Betracht, wobei gegebenenfalls auch zwei R<sup>7</sup> zu einem 5- oder 6-gliedrigen Ring verbunden sein können. Beispiele für geeignete Si-organische Reste sind Trimethylsilyl, Triethylsilyl, Butyldimethylsilyl, Tributylsilyl, Triallylsilyl, Triphenylsilyl oder Dimethylphenylsilyl. In einer bevorzugten Ausführungsform werden Carbonsäureester R<sup>7</sup>-CO-OR<sup>8</sup> verwendet, worin R<sup>7</sup> und R<sup>8</sup> ein C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> lineares oder verzweigtes Alkyl ist, wie z.B. Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, sec.-Butyl, iso-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, sec.-Pentyl, iso-Pentyl, n-Hexyl, n-Heptyl oder n-Octyl. Ganz besonders bevorzugt sind Essigsäureester, insbesondere Essigsäure-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylester wie Essigsäuremethyl-ester, Essigsäureethylester, Essigsäuren-propylester oder Essigsäureisopropylester. Die Carbonsäureester ergeben Katalysatoren, die vor allem in der Gasphase hohe Produktivitäten aufweisen.

Als Lösungsmittel für die Umsetzung mit der Donorverbindung sind die gleichen wie für Schritt A) geeignet. Besonders geeignet sind aliphatische und aromatische Kohlenwasserstoffe wie z.B. Pentan, Hexan, Heptan, Oktan, Dodekan, einem Benzol oder einem C<sub>7</sub>- bis C<sub>10</sub>-Alkylbenzol wie Toluol, Xylool oder Ethylbenzol. Ein besonders bevorzugtes Lösungsmittel ist Ethylbenzol. Bevorzugt ist die Donorverbindung im Lösungsmittel löslich. Die Reaktion wird üblicherweise bei Temperaturen im Bereich von 0 bis 150°C, bevorzugt von 0 bis 100°C und besonders bevorzugt von 20 bis 70°C durchgeführt.

Meist wird die aus Schritt C) erhaltene Zwischenstufe mit einem Lösungsmittel aufgeschlämmt und dazu die Donorverbindung gegeben. Es ist jedoch z.B. auch möglich die Donorverbindung im Lösungsmittel zu lösen und anschliessend zur aus Schritt C) erhaltene Zwischenstufe zuzugeben. Bevorzugt ist die Donorverbindung im Lösungsmittel löslich.

Im allgemeinen wird ein molares Verhältnis von eingesetzter Titanverbindung zu eingesetzter Donorverbindung im Bereich von 1:100 bis 1:0,05, bevorzugt von 1:10 bis 1:0,1 und besonders bevorzugt von 1:1 bis 1:0,4 verwendet.

Der aus Schritt D) erhaltene Katalysator oder eine schon weiter modifizierte Variante davon kann optional mit weiteren Reagenzien umgesetzt werden, beispielsweise mit einem Alkohol der For-

mit  $R^2\text{-OH}$ , worin  $R^2$  ein  $C_1\text{-}C_{20}$  lineares, verzweigtes oder cyclisches Alkyl, ein  $C_2\text{-}C_{10}$ -Alkenyl, ein Alkylaryl mit 1-10 C-Atomen im Alkylrest und 6-20 C-Atomen im Arylrest oder ein  $C_6\text{-}C_{18}$ -Aryl bedeutet und/oder einer metallorganischen Verbindung der Gruppe 3 des Periodensystems.

5 Geeignete Alkohole sind z.B. Methanol, Ethanol, 1-Propanol, 2-Propanol, 1-Butanol, 2-Butanol, 1-Pentanol, 2-Pentanol, 1-Hexanol, 2-Ethylhexanol, 2,2-Dimethylethanol oder 2,2-Dimethylpropanol, insbesondere Ethanol, 1-Propanol, 1-Butanol, 1-Pentanol, 1-Hexanol oder 2-Ethylhexanol.

Als Lösungsmittel für die Umsetzung mit Alkohol sind die gleichen wie für Schritt A) geeignet. Die 10 Reaktion wird üblicherweise bei Temperaturen im Bereich von 0 bis 150°C, bevorzugt von 20 bis 100°C und besonders bevorzugt von 60 bis 100°C durchgeführt.

15 Das molare Verhältnis von eingesetztem Alkohol zu eingesetzter Magnesiumverbindung liegt, wenn ein Alkohol in der Rezeptur verwendet wird, üblicherweise in einem Bereich von 0,01:1 bis 20:1, bevorzugt von 0,05:1 bis 10:1 und besonders bevorzugt von 0,1:1 bis 1:1.

Des weiteren kann der aus Schritt D) erhaltene Katalysator oder dessen Umsetzungsprodukt mit anderen Reagenzien auch mit einer metallorganischen Verbindung  $MR_mX_{3-m}$  eines Metalls der Gruppe 3 des Periodensystems der Elemente kontaktiert werden, worin X unabhängig voneinander 20 der Fluor, Chlor, Brom, Jod, Wasserstoff,  $NR^X_2$ ,  $OR^X$ ,  $SR^X$ ,  $SO_3R^X$  oder  $OC(O)R^X$ , und R und  $R^X$  unabhängig voneinander ein  $C_1\text{-}C_{20}$  lineares, verzweigtes oder cyclisches Alkyl, ein  $C_2\text{-}C_{10}$ -Alkenyl, ein Alkylaryl mit 1-10 C-Atomen im Alkylrest und 6-20 C-Atomen im Arylrest oder ein  $C_6\text{-}C_{18}$ -Aryl bedeuten, M ein Metall der Gruppe 3 des Periodensystems, bevorzugt B, Al oder Ga und besonders bevorzugt Al ist und m gleich 1, 2 oder 3 ist.

25 R ist unabhängig voneinander ein  $C_1\text{-}C_{20}$  lineares, verzweigtes oder cyclisches Alkyl, wie z.B. Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, sec.-Butyl, iso-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, sec.-Pentyl, iso-Pentyl, n-Hexyl, n-Heptyl, n-Octyl, n-Nonyl, n-Decyl oder n-Dodecyl, Cyclopropan, Cyclobutan, Cyclopentan, Cyclohexan, Cycloheptan, Cyclooctan, Cyclonanon oder Cyclododekan, ein  $C_2\text{-}C_{10}$ -Alkenyl, wobei das Alkenyl linear, cyclisch oder verzweigt sein kann und die Doppelbindung intern oder endständig sein kann, wie z.B. Vinyl, 1-Allyl, 2-Allyl, 3-Allyl, Butenyl, Pentenyl, Hexenyl, Cyclopentenyl, Cyclohexenyl, Cyclooctenyl oder Cyclooctadienyl, ein Alkylaryl mit 1-10 C-Atomen im Alkylrest und 6-20 C-Atomen im Arylrest wie z.B. Benzyl, o-, m-, p-Methylbenzyl, 1- oder 2-Ethylphenyl, oder ein  $C_6\text{-}C_{18}$ -Aryl, wobei der Arylrest durch weitere Alkylgruppen substituiert sein kann, 30 wie z.B. Phenyl, 1-Naphthyl, 2-Naphthyl, 1-Anthryl, 2-Anthryl, 9-Anthryl, 1-Phenanthryl, 2-Phenanthryl, 3-Phenanthryl, 4-Phenanthryl und 9-Phenanthryl, 2-Biphenyl, o-, m-, p-Methylphenyl, 2,3-, 2,4-, 2,5-, oder 2,6-Dimethylphenyl, 2,3,4-, 2,3,5-, 2,3,6-, 2,4,5-, 2,4,6- oder 3,4,5-Trimethylphenyl und wobei gegebenenfalls auch zwei R zu einem 5- oder 6-gliedrigen Ring verbunden sein können und die organischen Reste R auch durch Halogene, wie z.B. Fluor, Chlor oder Brom substituiert sein können.

X ist unabhängig voneinander ein Fluor, Chlor, Brom, Jod, Wasserstoff, Amid  $\text{NR}_2^X$ , Alkoholat  $\text{OR}^X$ , Thiolat  $\text{SR}^X$ , Sulfonat  $\text{SO}_3\text{R}^X$  oder Carboxylat  $\text{OC(O)R}^X$  ist, worin  $\text{R}^X$  die gleiche Bedeutung wie R hat. Als  $\text{NR}_2^X$  kann beispielsweise Dimethylamino, Diethylamino oder Diisopropylamino, als

5  $\text{OR}^X$  Methoxy, Ethoxy, Isopropoxy, Butoxy, Hexoxy, oder 2-Ethylhexoxy, als  $\text{SO}_3\text{R}^X$  Methylsulfonat, Trifluoromethylsulfonat oder Toluolsulfonat und als  $\text{OC(O)R}^X$  Formiat, Acetat oder Propionat verwendet werden.

Bevorzugt wird als metallorganischen Verbindung der Gruppe 3 des Periodensystems, eine Aluminiumverbindung  $\text{AlR}_m\text{X}_{3-m}$  verwendet, worin die Variablen die obige Bedeutung besitzen. Geeignete Verbindungen sind z.B. Trialkylaluminiumverbindungen wie Trimethylaluminium, Triethylaluminium, Triisobutylaluminium oder Tributylaluminium, Dialkylaluminiumhalogenide wie z.B. Dimethylaluminiumchlorid, Diethylaluminiumchlorid oder Dimethylaluminiumfluorid, Alkylaluminiumdihalogenide wie z.B. Methylaluminiumdichlorid oder Ethylaluminiumdichlorid, oder Gemische wie z.B. Methylaluminiumsesquichlorid. Auch die Hydrolyseprodukte von Aluminiumalkylen mit Alkoholen können eingesetzt werden. Bevorzugte Aluminiumverbindungen sind solche in denen X Chlor bedeutet. Unter diesen Aluminiumverbindungen sind vor allem diejenigen mit m gleich 2 bevorzugt. Bevorzugt werden Dialkylaluminiumhalogenide  $\text{AlR}_2\text{X}$  verwendet, worin X für Halogen und insbesondere Chlor steht und R insbesondere ein  $\text{C}_1\text{-C}_{20}$  lineares, verzweigtes oder cyclisches Alkyl ist. Ganz besonders bevorzugt werden Dimethylaluminiumchlorid oder Diethylaluminiumchlorid verwendet.

Als Lösungsmittel für die Umsetzung mit der metallorganischen Verbindung  $\text{MR}_m\text{X}_{3-m}$  eines Metalls der Gruppe 3 des Periodensystems der Elemente sind die gleichen wie für Schritt A) geeignet. Besonders geeignet sind aliphatische und aromatische Kohlenwasserstoffe in denen die metallorganische Verbindung der Gruppe 3 des Periodensystems löslich ist, wie z.B. Pentan, Hexan, Heptan, Oktan, Dodekan, einem Benzol oder einem  $\text{C}_7$ - bis  $\text{C}_{10}$ -Alkylbenzol wie Toluol, Xylol oder Ethylbenzol. Ein besonders bevorzugtes Lösungsmittel ist Ethylbenzol. Die Reaktion wird üblicherweise bei Temperaturen im Bereich von 20 bis 150°C, bevorzugt von 40 bis 100°C durchgeführt.

Die metallorganische Verbindung eines Metalls der Gruppe 3 des Periodensystems der Elemente wird üblicherweise, wenn eine solche Verbindung in der Rezeptur verwendet wird, in einem Bereich von 0,005 bis 100 mmol, bevorzugt von 0,05 bis 5 mmol und besonders bevorzugt von 35 0,1 bis 1 mmol pro g anorganisches Metalloxid eingesetzt.

Daran anschließend oder zwischen den Umsetzungen mit den verschiedenen Reagenzien kann das so erhaltene Katalysatorsystem, bzw. die Zwischenprodukte ein oder mehrere Male mit einem aliphatischen oder aromatischen Kohlenwasserstoff wie z.B. Pentan, Hexan, Heptan, Oktan, Nonan, Dekan, Dodekan, Cyclohexan, Benzol oder einem  $\text{C}_7$ - bis  $\text{C}_{10}$ -Alkylbenzol wie Toluol,

40

Xylo oder Ethylbenzol gewaschen werden. Bevorzugt werden aliphatische Kohlenwasserstoffe und insbesondere Pentan, n- oder iso-Hexan, n- oder iso-Heptan verwendet. Dies wird üblicherweise bei Temperaturen im Bereich von 0 bis 200°C, bevorzugt von 0 bis 150°C und besonders bevorzugt von 20 bis 100°C für 1 min bis 20 h, bevorzugt für 10 min bis 10 h und besonders bevorzugt für 30 min bis 5 h durchgeführt. Der Katalysator wird dabei in dem Lösungsmittel aufgeführt und dann abfiltriert. Dieser Schritt kann auch ein- bis zweimal wiederholt werden. Anstatt mehreren aufeinanderfolgenden Waschschriften, kann der Katalysator auch durch eine Extraktion, z.B. in einer Soxhlett Apparatur gewaschen werden, wodurch eine kontinuierliche Waschung erzielt wird.

10 Anschließend an Schritt D), bzw. an die optionalen Umsetzungen oder den letzten Waschschritt erfolgt bevorzugt ein Trocknungsschritt, in dem restliches Lösungsmittel ganz oder teilweise entfernt wird. Das so erhaltene erfindungsgemäße Katalysatorsystem kann vollständig trocken sein oder eine gewisse Restfeuchte aufweisen. Allerdings sollen die flüchtigen Bestandteile nicht mehr als 20, insbesondere nicht mehr als 10 Gew.-%, bezogen auf das Katalysatorsystem betragen.

15 Bevorzugt ist ein Verfahren das aus den Schritten A), B), C) und D) besteht. Die bevorzugten Ausführungsformen der Verbindungen und Reaktionsschritte gelten auch in diesem bevorzugten Verfahren.

20 Das so erhältliche erfindungsgemäße Katalysatorsystem, bzw. dessen bevorzugte Ausführungsformen weist vorteilhafterweise einen Titangehalt von 0,1 bis 30, bevorzugt von 0,5 bis 10 und besonders bevorzugt von 0,7 bis 3 Gew.-% und einen Magnesiumgehalt von 0,1 bis 30, bevorzugt von 0,5 bis 20 und besonders bevorzugt von 0,8 bis 6 Gew.-% auf.

25 Es ist weiterhin möglich, das Katalysatorsystem zunächst mit  $\alpha$ -Olefinen, bevorzugt linearen C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>-1-Alkene und insbesondere mit Ethylen oder Propylen vorzopolymerisieren und dann den resultierenden vorpolymerisierten Katalysatorfeststoff bei der eigentlichen Polymerisation zu verwenden. Üblicherweise liegt das Massenverhältnis von bei der Vorpolymerisation eingesetztem Katalysatorfeststoff zu hinzupolymerisiertem Monomer im Bereich von 1:0,1 bis 1:200.

30

Weiterhin kann als Additiv während oder nach der Herstellung des geträgerten Katalysatorsystems eine geringe Menge eines Olefins, bevorzugt eines  $\alpha$ -Olefins, beispielsweise Vinylcyclohexan, Styrol oder Phenyldimethylvinylsilan, als modifizierende Komponente, ein Antistatikum oder eine geeignete inerte Verbindung wie eine Wachs oder Öl zugesetzt werden. Das molare Verhältnis von Additiven zu Übergangsmetallverbindung B) beträgt dabei üblicherweise von 1:1000 bis 1000:1, bevorzugt von 1:5 bis 20:1.

40 Das Verfahren zur Polymerisation oder Copolymerisation von Olefinen in Gegenwart mindestens eines erfindungsgemäßen Katalysatorsystems und gegebenenfalls einer Aluminiumverbindung

als Cokatalysator wird bei Temperaturen von 20 bis 150°C und Drücken von 1 bis 100 bar durchgeführt.

Das erfindungsgemäße Verfahren zur Polymerisation von Olefinen lässt sich mit allen technisch 5 bekannten Polymerisationsverfahren bei Temperaturen im Bereich von 20 bis 150°C und unter Drücken von 1 bis 100 bar, insbesondere 5 bis 50 bar kombinieren. Die vorteilhaften Druck- und Temperaturbereiche zur Durchführung des Verfahrens hängen demgemäß stark von der Polymerisationsmethode ab. So lassen sich die erfindungsgemäß verwendeten Katalysatorsysteme in 10 allen bekannten Polymerisationsverfahren, in bekannter Weise in Masse, in Suspension, in der Gasphase oder in einem überkritischen Medium in den üblichen, für die Polymerisation von Olefinen verwendeten Reaktoren einsetzen, also beispielsweise in Suspensions-Polymerisationsverfahren, in Lösungs-Polymerisationsverfahren, in gerührten Gasphasenverfahren oder in Gasphasenwirbelschichtverfahren. Das Verfahren kann diskontinuierlich oder bevorzugt kontinuierlich 15 in einer oder mehreren Stufen betrieben werden.

15 Von den genannten Polymerisationsverfahren ist die Gasphasenpolymerisation, insbesondere in Gasphasenwirbelschicht-Reaktoren, die Lösungspolymerisation, sowie die Suspensionspolymerisation, insbesondere in Schleifen- und Rührkesselreaktoren, bevorzugt. Geeignete Gasphasenwirbelschichtverfahren sind beispielsweise in der EP-A-004645, der EP-A-089691, der EP-A- 20 120503 oder der EP-A-241947 im Detail beschrieben. Die Gasphasenpolymerisation kann auch in der sogenannten condensed oder supercondensed Fahrweise durchgeführt werden, bei dem ein Teil des Kreisgases unter den Taupunkt gekühlt und als Zwei-Phasen-Gemisch in den Reaktor zurückgeführt wird. Des Weiteren kann ein Reaktor mit zwei oder mehr Polymerisationszonen eingesetzt werden. In bevorzugten Reaktoren sind zwei Polymerisationszonen miteinander ver- 25 knüpft und das Polymer wird abwechselnd, mehrfach durch diese zwei Zonen geleitet, wobei die beiden Zonen auch unterschiedliche Polymerisationsbedingungen besitzen können. Eine derartiger Reaktor ist beispielsweise in der WO 97/04015 beschrieben. Die verschiedenen oder auch gleichen Polymerisationsverfahren können auch wahlweise miteinander in Serie geschaltet sein und so eine Polymerisationskaskade bilden, wie beispielsweise im *Hostalen* Verfahren. Auch eine 30 parallele Reaktorführung zwei oder mehrerer gleicher oder verschiedener Verfahren ist möglich.

Die erfindungsgemäßen Zieglerkatalysatoren können auch mittels kombinatorischer Methoden dargestellt oder mit Hilfe dieser kombinatorischen Methoden auf ihre Polymerisationsaktivität getestet werden.

35 Die Molmasse der dabei gebildeten Polyalk-1-ene kann durch Zugabe von in den Polymerisations- onstechniken gebräuchlichen Reglern, beispielsweise von Wasserstoff, kontrolliert und über einen weiten Bereich eingestellt werden. Weiterhin können bei den Polymerisationen auch weitere übliche Zuschlagstoffe wie Antistatika mitverwendet werden. Des Weiteren kann über die Menge des 40 zudosierten Ziegler-Katalysators der Produktausstoß variiert werden. Die ausgetragenen

(Co)Polymerisate können danach in einen Desodorier- oder Desaktivierbehälter weitergefördert werden, worin sie einer üblichen und bekannten Stickstoff und/oder Wasserdampfbehandlung unterzogen werden können.

5 Bei Niederdruck-Polymerisationsverfahren wird in der Regel eine Temperatur eingestellt, die mindestens einige Grad unter der Erweichungstemperatur des Polymerisates liegt. Insbesondere werden in diesen Polymerisationsverfahren Temperaturen zwischen 50 und 150°C, vorzugsweise zwischen 70 und 120°C, eingestellt. Bei den Suspensionspolymerisationen wird üblicherweise in einem Suspensionsmittel, vorzugsweise in einem inerten Kohlenwasserstoff, wie beispielsweise 10 iso-Butan, oder aber in den Monomeren selbst polymerisiert. Die Polymerisationstemperaturen liegen i.a. im Bereich von 20 bis 115°C, der Druck i.a. im Bereich von 1 bis 100 bar, insbesondere 5 bis 40 bar. Der Feststoffgehalt der Suspension liegt i.a. im Bereich von 10 bis 80 %.

15 Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren lassen sich verschiedene olefinisch ungesättigte Verbindungen polymerisieren, wobei dies auch die Copolymerisation umfaßt. Als Olefine kommen dabei neben Ethylen und lineare oder verzweigte  $\alpha$ -Olefinen mit 3 bis 12 Kohlenstoffatomen, wie z.B. Propen, 1-Buten, 1-Penten, 1-Hexen, 1-Hepten, 1-Octen, 1-Nonen, 1-Decen, 1-Dodecen oder 4-Methyl-1-penten auch nichtkonjugierte und konjugierte Diene wie Butadien, 1,5-Hexadien oder 1,6-Heptadien, cyclische Olefine wie Cyclohexen, Cyclopenten oder Norbornen und polare 20 Monomere wie Acrylsäureester, Acrylamide, Acrolein, Acrylnitril, Ester- oder Amidderivate der Methacrylsäure, Vinylether, Allylether und Vinylacetat in Betracht. Es können auch Gemische aus verschiedenen  $\alpha$ -Olefinen polymerisiert werden. Auch vinylaromatische Verbindungen wie Styrol lassen sich nach dem erfindungsgemäßen Verfahren polymerisieren. Bevorzugt wird mindestens ein  $\alpha$ -Olefin ausgewählt aus der Gruppe Ethen, Propen, 1-Buten, 1-Penten, 1-Hexen, 1-Hepten, 25 1-Octen und 1-Decen und insbesondere Ethen polymerisiert. Auch Gemische aus drei und mehr Olefinen können copolymerisiert werden. Eine bevorzugte Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens ist dadurch gekennzeichnet, daß Ethylen oder Ethylen mit C<sub>3</sub>- bis C<sub>8</sub>- $\alpha$ -Monoolefinen, insbesondere Ethylen mit C<sub>3</sub>- bis C<sub>8</sub>- $\alpha$ -Olefinen (co)polymerisiert werden. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird Ethylen zu- 30 sammen mit einem  $\alpha$ -Olefin ausgewählt aus der Gruppe Propen, 1-Buten, 1-Penten, 1-Hexen, 1-Hepten und 1-Octen copolymerisiert.

Die erfindungsgemäßen Katalysatorsysteme sind für sich teilweise nicht oder nur wenig polymerisationsaktiv und werden dann mit einer Aluminiumverbindung als Cokatalysator in Kontakt ge- 35 bracht um gute Polymerisationsaktivität entfalten zu können. Als Cokatalysator geeignete Aluminiumverbindungen sind vor allem Verbindungen der Formel AIR<sup>7</sup><sub>m</sub>X<sup>3</sup><sub>3-m</sub>, worin die R<sup>7</sup> die gleiche Bedeutung wie weiter oben für R und X<sup>3</sup> die gleiche Bedeutung wie für X weiter oben definiert hat und m gleich 1, 2 oder 3 ist: Insbesondere sind neben Trialkylaluminium auch solche Verbindungen als Cokatalysator geeignet, bei denen eine oder zwei Alkylgruppe durch eine Alkoxygruppe 40 ersetzt ist, insbesondere C<sub>1</sub>- bis C<sub>10</sub>-Dialkylaluminiumalkoxide wie Diethylaluminiummethoxid oder

durch ein oder zwei Halogenatomben, beispielsweise durch Chlor oder Brom, ersetzt sind, insbesondere Dimethylaluminiumchlorid, Methylaluminiumdichlorid, Methylaluminiumsesquichlorid oder Diethylaluminiumchlorid. Bevorzugt werden Tialkylaluminiumverbindungen verwendet, deren Alkylgruppen jeweils 1 bis 15 C-Atome aufweisen, beispielsweise Trimethylaluminium, Methyldiethylaluminium, Triethylaluminium, Triisobutylaluminium, Tributylaluminium, Trihexylaluminium

5 oder Trioctylaluminium. Auch Cokatalysatoren vom Alumoxantyp können verwendet werden, insbesondere Methylalumoxan MAO. Alumoxane werden z.B. durch kontrollierte Addition von Wasser zu Alkylaluminium-Verbindungen, insbesondere Trimethylaluminium, hergestellt. Als Co-Katalysator geeignete Alumoxan-Zubereitungen sind kommerziell erhältlich.

10 Die Menge der zu verwendenden Aluminiumverbindungen hängt von ihrer Wirksamkeit als Cokatalysator ab. Da viele der Cokatalysatoren gleichzeitig zur Entfernung von Katalysatorgiften verwendet werden (sogenannte scavenger), ist die eingesetzte Menge von der Verunreinigung der übrigen Einsatzstoffe abhängig. Der Fachmann kann jedoch durch einfaches Probieren die optimale Menge bestimmen. Bevorzugt wird der Cokatalysator in einer solchen Menge eingesetzt, daß das Atomverhältnis zwischen Aluminium aus der Aluminiumverbindung, welche als Cokatalysator verwendet wird und Titan aus dem erfindungsgemäßen Katalysatorsystem 10:1 bis 800:1, insbesondere 20:1 bis 200:1 beträgt.

20 Die verschiedenen Aluminiumverbindungen können in beliebiger Reihenfolge einzeln oder auch als Gemisch zweier oder mehrerer Komponenten als Cokatalysator verwendet werden. So kann man diese als Cokatalysatoren wirkenden Aluminiumverbindungen sowohl nacheinander als auch zusammen auf die erfindungsgemäßen Katalysatorsysteme einwirken lassen. Das erfindungsgemäße Katalysatorsystem kann dabei entweder vor oder nach Kontaktierung mit den zu polymerisierenden Olefinen mit der oder den Cokatalysatoren in Kontakt gebracht werden. Auch eine Voraktivierung mit einer oder mehreren Cokatalysatoren vor der Durchmischung mit dem Olefin und weitere Zugabe der gleichen oder anderer Cokatalysatoren nach Kontaktierung des voraktivierten Gemisches mit dem Olefin ist möglich. Eine Voraktivierung erfolgt üblicherweise bei Temperaturen von 0 bis 150°C, insbesondere von 20 bis 80°C und Drücken von 1 bis 100 bar, insbesondere von 1 bis 40 bar.

30 Um ein breites Produktspektrum zu erhalten, können die erfindungsgemäßen Katalysatorsysteme auch in Kombination mit mindestens einem für die Polymerisation von Olefinen üblichen Katalysator verwendet werden. Als Katalysatoren kommen hierbei besonders Phillips Katalysatoren auf der Basis von Chromoxiden, Metallocene (z.B. EP-A-129368), die sogenannten constrained geometry Komplexe (siehe z.B. EP-A-0416815 oder EP-A-0420436), Nickel und Palladium Bisimin-Systeme (zu deren Darstellung siehe WO-A-98/03559), Eisen und Cobalt Pyridinbisimin-Verbindungen (zu deren Darstellung siehe WO-A-98/27124) oder Chromamide (siehe z.B. 95JP-170947) verwendet werden. Weitere geeignete Katalysatoren sind Metallocene, mit mindestens einem Liganden, der aus einem Cyclopentadienyl oder Heterocyclopentadienyl mit einem ankon-

densierten Heterocyclus gebildet wird, wobei die Heterocyclen bevorzugt aromatisch sind und Stickstoff und/oder Schwefel enthalten. Derartige Verbindungen sind beispielsweise in der WO 98/22486 beschrieben. Geeignete Katalysatoren sind außerdem substituierte Monocyclopenta-  
5 dienyl-, Monoindenyl-, Monofluorenyl- oder Heterocyclopentadienylkomplexe von Chrom, wobei mindestens einer der Substituenten am Cyclopentadienylring eine Donorfunktion trägt. Weiterhin kann zusätzlich zu den Katalysatoren ein weiterer Cokatalysator zugegeben werden, durch dessen Zugabe die Katalysatoren erst in der Olefinpolymerisation Aktivität zeigen. Dies sind bevorzugt kationenbildende Verbindungen. Geeignete kationenbildende Verbindungen sind z.B. Verbindungen vom Typ eines Aluminoxans, einer starken neutralen Lewis-Säure, insbesondere  
10 Tris(pentafluorophenyl)boran, einer ionischen Verbindung mit lewissaurem Kation oder einer ionischen Verbindung mit Brönsted-Säure als Kation, insbesondere N,N-Dimethylaniliniumtetrakis(pentafluorophenyl)borate und insbesondere N,N-Dimethyl-cyclohexylammoniumtetrakis(pentafluorophenyl)borat oder N,N-Dimethylbenzylammoniumtetrakis(pentafluorophenyl)-borat. So können durch derartige Kombinationen mit weiteren Katalysatoren z.B. bimodale Produkte  
15 hergestellt oder in situ Comonomer erzeugt werden. Bevorzugt wird hierbei das erfindungsgemäße Katalysatorsystem in Gegenwart von mindestens einem für die Polymerisation von Olefinen üblichen Katalysator und gewünschtenfalls ein oder mehreren Cokatalysatoren verwendet. Die zur Polymerisation von Olefinen üblichen Katalysator können auf dem gleichen anorganischen Metallocid aufgezogen sein oder auf einem anderen Trägermaterial fixiert sein und gleichzeitig  
20 oder in einer beliebigen Reihenfolge mit dem erfindungsgemäßen Katalysatorsystem verwendet werden.

Durch das erfindungsgemäßen Verfahren lassen sich Polymerivate von Olefinen mit Molmassen im Bereich von etwa 10000 bis 5000000, bevorzugt 20000 bis 1000000 darstellen, wobei Polymerate mit Molmassen (Gewichtsmittel) zwischen 20 000 und 400 000 besonders bevorzugt werden.  
25

Die erfindungsgemäßen Katalysatorsysteme eignen sich besonders gut zur Herstellung von Ethylenhomopolymeraten und -copolymeraten mit  $\alpha$ -Olefinen. So können Homopolymere von  
30 Ethylen oder Copolymeren von Ethylen mit C<sub>3</sub>- bis C<sub>12</sub>- $\alpha$ -Olefin mit bis zu 10 Gew.-% Comonomer im Copolymer hergestellt werden. Bevorzugte Copolymeren enthalten von 0,3 bis 1,5 Mol.-% 1-Hexen oder 1-Buten, bezogen auf das Polymere und besonders bevorzugt 0,5 bis 1 Mol.-% 1-Hexen oder 1-Buten.  
35 Die Schüttdichten der so erhältlichen Ethylenhomopolymeraten und -copolymeraten mit  $\alpha$ -Olefinen liegt im Bereich von 240 bis 590 g/l, bevorzugt von 245 bis 550 g/l.

Insbesondere können mit dem erfindungsgemäßen Katalysatorsystem Ethylenhomopolymere mit Dichten von 0,95-0,96 g/cm<sup>3</sup> und Copolymeren von Ethylen mit C<sub>4</sub>- bis C<sub>8</sub>- $\alpha$ -Olefin, insbesondere  
40 Ethylen-Hexen-Copolymeren und Ethylen-Buten-Copolymeren, mit einer Dichte von 0,92-0,94

g/cm<sup>3</sup>, einer Uneinheitlichkeit Mw/Mn von 3 bis 8, bevorzugt 4,5 bis 6 erhalten werden. Der Kalt-heptanextrahierbare Anteil der Ethylenhomopolymeren und -copolymeren liegt üblicherweise im Bereich von 0,01 bis 3 Gew.-%, bevorzugt von 0,05 bis 2 Gew.-% bezogen auf das eingesetzte Ethylenpolymer.

5

Das erfindungsgemäße Polymerisat kann mit anderen Olefinpolymeren, insbesondere Ethylen-homo- und copolymeren auch Mischungen bilden. Diese Mischungen können einerseits durch das oben beschriebene gleichzeitige polymerisieren mehrerer Katalysatoren hergestellt werden. Andererseits kann man diese Mischungen auch einfach durch nachträgliches Blenden der erfindungsgemäßen Polymere mit anderen Ethylenhomopolymerisaten bzw. -copolymerisaten erhalten.

15

Die Polymerisate, Ethylen-copolymere, Polymermischungen und Blends können außerdem noch an sich bekannte Hilfs- und/oder Zusatzstoffe enthalten, wie Verarbeitungsstabilisatoren, Stabilisatoren gegen Licht- und Wärmeeinflüsse, übliche Additive wie Gleitmittel, Antioxidationsmittel, Antiblockmittel und Antistatika, sowie gegebenenfalls Farbstoffe. Art und Menge dieser Zusatzstoffe sind dem Fachmann geläufig.

20

Die erfindungsgemäßen Polymere können auch nachträglich noch modifiziert werden durch Grafting, Vernetzung, Hydrierung, Funktionalisierung oder andere Funktionalisierungsreaktionen, die dem Fachmann bekannt sind.

25

Auf Grund ihrer guten mechanischen Eigenschaften eignen sich die mit den erfindungsgemäßen Katalysatorsystemen hergestellten Polymerisate und Copolymerisate von Olefinen, insbesondere die Ethylenhomopolymerisate und -copolymerisate vor allem für die Herstellung von Folien, Fasern und Formkörpern.

30

Die erfindungsgemäßen Katalysatorsysteme eignen sich hervorragend zur Darstellung von Ethylen-homo- und copolymeren. Sie zeichnen sich durch hohe Produktivitäten, auch bei hohen Polymerisationstemperaturen aus. Die damit hergestellten Polymere zeigen hohen Schüttdichten und niedrige Gehalte an Kaltheptanextrahierbaren Anteilen. Die Katalysatoren zeigen ausserdem ein gutes Einbauverhalten von Comonomeren und gute Molmassenregelbarkeit durch Wasserstoff.

#### Beispiele und Vergleichsversuche

35

Die in den Tabellen aufgeführten Parameter wurden nach folgenden Meßmethoden entwickelt:

Dichte: nach ISO 1183

MI: Schmelzflußindex (190°C/2,16) nach ISO 1133

40

Der Staudinger Index ( $\eta$ )[dl/g] wurde mit einem automatischen Ubbelohde Viskometer (Lauda PVS 1) mit Dekalin als Lösungsmittel bei 130°C bestimmt (ISO1628 bei 130°C, 0,001 g/ml Decalin).

5 Die Schüttdichte (SD) [g/l] wurde nach DIN 53468 ermittelt.

Die Bestimmung der Molmassenverteilungen und der daraus abgeleiteten Mittelwerte Mn, Mw und Mw/Mn erfolgte mittels Hochtemperatur-Gelpermeations-Chromatographie (GPC) in Anlehnung an DIN 55672 unter folgenden Bedingungen: Lösungsmittel: 1,2,4-Trichlorbenzol, Fluß: 1 ml/min, Temperatur: 140°C, Kalibrierung mit PE Standards.

Der Kaltheptanextrakt wurde durch Röhren von 10 g des Polymergrisses in 50 ml Heptan bei 23°C für 2 h bestimmt. Das Polymer wurde vom so erhaltenen Extrakt abfiltriert, mit 100 ml Heptan nachgewaschen. Die vereinigten Heptanphasen wurden vom Lösungsmittel befreit und bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Der Rückstand wird gewogen und ist der Kaltheptanextrakt.

15 Die Partikelgrößenbestimmung erfolgte in Anlehnung an ISO WD 13320 Particle size Analysis mit einem Malvern Mastersizer 2000 (Small Volume MS1) unter Inertgasatmosphäre.

20 Bestimmung des Gehalts der Elemente Magnesium und Aluminium:

Der Gehalt der Elemente Magnesium und Aluminium wurde an den in einem Gemisch aus konzentrierter Salpetersäure, Phosphorsäure und Schwefelsäure aufgeschlossenen Proben mit einem induktiv gekoppelten Plasma-Atom-Emissions-(ICP-AES) Spektrometer der Fa. Spectro, Kleve, Deutschland, anhand der Spektrallinien bei 277,982 nm für Magnesium und bei 309,271 nm für Aluminium bestimmt. Der Gehalt an Titan wurde an den in einem Gemisch aus 25%iger Schwefelsäure und 30%igem Wasserstoffperoxid aufgeschlossenen anhand der Spektrallinie bei 470 nm bestimmt.

#### Beispiel 1

30 In einer ersten Stufe wurden 147 g feinteiliges sprühgetrocknetes Silicagel ES 70X der Firma Crossfield, welches bei 600°C getrocknet worden war, in Ethylbenzol suspendiert und unter Röhren mit einer Lösung von 19,11 ml Titanetrachlorid versetzt. Die so erhaltene Suspension wurde 2 h bei 100°C gerührt, auf Raumtemperatur abgekühlt, der Feststoff abfiltriert und zweimal mit Ethylbenzol gewaschen. Der so erhaltene Feststoff wurde in Ethylbenzol resuspendiert und mit 200,12 ml (n-Butyl)<sub>1,5</sub>(Octyl)<sub>0,5</sub>magnesium (0,875 M in n-Heptan) versetzt. Diese Suspension wurde eine Stunde bei 80°C gerührt, auf Raumtemperatur abgekühlt, der Feststoff abfiltriert und zweimal mit Ethylbenzol gewaschen. Dieser Feststoff wurde in Ethylbenzol resuspendiert, 28,3 ml Chloroform zugegeben und anschliessend 1,5 Stunden bei 80°C gerührt. Die so erhaltene Suspension wurde auf Raumtemperatur abgekühlt, der Feststoff abfiltriert und zweimal mit Ethylbenzol gewaschen. Der so erhaltene Feststoff wurde in Ethylbenzol resuspendiert und mit 15,4 ml

Hexamethyldisilazan vermischt. Der so erhaltene Feststoff wurde abfiltriert, mit Heptan gewaschen und unter Vakuum bei 60°C getrocknet. Es wurden 179,9 g des Katalysatorsystems mit einem Magnesiumgehalt von 2,5 Gew.%, einem Aluminiumgehalt von kleiner 0,1 Gew.%, einem Chlorgehalt von 9,9 Gew.% und einem Titangehalt von 2,0 Gew.% jeweils bezogen auf das fertige Katalysatorsystem erhalten.

5 Beispiel 2

In einer ersten Stufe wurden 147 g feinteiliges sprühgetrocknetes Silicagel ES 70X der Firma Crossfield, welches bei 600°C getrocknet worden war, in Ethylbenzol suspendiert und unter Rühren mit einer Lösung von 19,11 ml Titanetetrachlorid versetzt. Die so erhaltene Suspension wurde 10 2 h bei 100°C gerührt, auf Raumtemperatur abgekühlt, der Feststoff abfiltriert und zweimal mit Ethylbenzol gewaschen. Der so erhaltene Feststoff wurde in Ethylbenzol resuspendiert und mit 200,12 ml (n-Butyl)<sub>1,5</sub>(Octyl)<sub>0,5</sub>magnesium (0,875 M in n-Heptan) versetzt. Diese Suspension wurde 15 eine Stunde bei 80°C gerührt, auf Raumtemperatur abgekühlt, der Feststoff abfiltriert und zweimal mit Ethylbenzol gewaschen. Dieser Feststoff wurde Ethylbenzol resuspendiert, 28,3 ml Chloroform zugegeben und anschliessend 1,5 Stunden bei 80°C gerührt. Die so erhaltene Suspension wurde auf Raumtemperatur abgekühlt, der Feststoff abfiltriert und zweimal mit Ethylbenzol gewaschen. Der so erhaltene Feststoff wurde in Ethylbenzol resuspendiert und mit 7,35 ml Essigsäureethylester vermischt. Der so erhaltene Feststoff wurde abfiltriert, mit Heptan gewaschen und unter Vakuum bei 60°C getrocknet. Es wurden 188 g des Katalysatorsystems mit einem Magnesiumgehalt von 2,3 Gew.%, einem Aluminiumgehalt von kleiner 0,1 Gew.%, einem Chlorgehalt von 10,5 Gew.% und einem Titangehalt von 2,1 Gew.% jeweils bezogen auf das fertige Katalysatorsystem erhalten.

20 25 Beispiel 3 (Vergleichsbeispiel)

In einer ersten Stufe wurden 51,8 g feinteiliges sprühgetrocknetes Silicagel ES 70X der Firma Crossfield, welches bei 600°C getrocknet worden war, in Ethylbenzol suspendiert und unter Rühren mit einer Lösung von 6,86 ml Titanetetrachlorid versetzt. Die so erhaltene Suspension wurde 2 2 h bei 100°C gerührt, auf Raumtemperatur abgekühlt, der Feststoff abfiltriert und zweimal mit Ethylbenzol gewaschen. Der so erhaltene Feststoff wurde in Ethylbenzol resuspendiert und mit 30 72,52 ml (n-Butyl)<sub>1,5</sub>(Octyl)<sub>0,5</sub>magnesium (0,875 M in n-Heptan) versetzt. Diese Suspension wurde eine Stunde bei 80°C gerührt, auf Raumtemperatur abgekühlt, der Feststoff abfiltriert und zweimal mit Ethylbenzol gewaschen. Dieser Feststoff wurde in Ethylbenzol resuspendiert, 10,36 ml Chloroform zugegeben und anschliessend 1,5 Stunden bei 80°C gerührt. Der so erhaltene Feststoff 35 wurde abfiltriert, mit Heptan gewaschen und unter Vakuum bei 60°C getrocknet. Es wurden 102 g des Katalysatorsystems mit einem Magnesiumgehalt von 2,2 Gew.%, einem Aluminiumgehalt von kleiner 0,1 Gew.%, einem Chlorgehalt von 11,75 Gew.% und einem Titangehalt von 3,0 Gew.% jeweils bezogen auf das fertige Katalysatorsystem erhalten.

## Beispiel 4 (Vergleichsbeispiel)

Es wurden 100,3 g feinteiliges sprühgetrocknetes Silicagel ES 70X der Firma Crossfield, welches bei 600°C getrocknet worden war, in Ethylbenzol suspendiert und unter Rühren mit einer Lösung von 13,23 ml Titanetetrachlorid versetzt. Die so erhaltene Suspension wurde 1,5 h bei 100°C ge-  
 5 röhrt, auf Raumtemperatur abgekühlt, der Feststoff abfiltriert und zweimal mit Ethylbenzol gewaschen. Der so erhaltene Feststoff wurde in Ethylbenzol resuspendiert und mit 137,6 ml (n-  
 10 Butyl)<sub>1,5</sub>(Octyl)<sub>0,5</sub>magnesium (0,875 M in n-Heptan) versetzt. Diese Suspension wurde 1 h bei 80°C geröhrt, auf Raumtemperatur abgekühlt, der Feststoff abfiltriert und zweimal mit Ethylbenzol gewaschen. Dieser Feststoff wurde in Ethylbenzol resuspendiert, 27,63 ml Tetrachlorosilan zuge-  
 15 geben und anschliessend 1,5 h bei 80°C geröhrt. Der so erhaltene Feststoff wurde abfiltriert, mit Heptan gewaschen und unter Vakuum bei 60°C getrocknet. Es wurden 129,9 g des Katalysator-  
 systems mit einem Magnesiumgehalt von 2,15 Gew.%, einem Aluminiumgehalt von kleiner 0,1  
 Gew.%, einem Chlorgehalt von 10,05 Gew.% und einem Titangehalt von 3,1 Gew.% jeweils be-  
 zogen auf das fertige Katalysatorsystem erhalten.

15

## Beispiele 5 und 6

## Polymerisation

Die Polymerisationen wurden in einem 10l-Rührautoklaven durchgeführt. Unter Stickstoff wurden bei Raumtemperatur 1 g TEAL (Triethylaluminium) zusammen mit 4 l Isobutan und 1 l Buten in  
 20 den Autoklaven gegeben. Dann wurden 4 bar H<sub>2</sub> und 16 bar Ethylen aufgepresst, die in Tabelle 1 angegebene Einwaage an Katalysator eingeschossen und für 1 h bei 70°C Reaktorinnen-  
 temperatur polymerisiert. Die Reaktion wurde durch Entspannen abgebrochen. In der nachfol-  
 genden Tabelle 1 sind sowohl für das erfindungsgemäße Beispiel 5 als auch für das Vergleichs-  
 beispiel 6 die Produktivität der eingesetzten Katalysatorsysteme aus den Beispielen 1 und 4 und  
 25 die Dichte und der  $\eta$ -Wert der erhaltenen Ethylen-Buten-Copolymeren angegeben.

Tabelle 1: Polymerisationsergebnisse

Bsp.	Katalysator aus Bsp.	Einwaage [mg]	Ausbeute [gPE]	Produktivität [gPE/gKat]	Schüttdichte [g/l]	$\eta$ [dl/g]	Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]
5	1	128	320	2500	339	1,35	0,9307
6	4 (V)	283	180	636	289	2,04	0,9335

## Beispiel 7

## 35 Polymerisation

Der Katalysator aus Beispiel 3 (V) wurden wie in den Beispielen 5 und 6 beschrieben unter den gleichen Bedingungen polymerisiert. Der Katalysator aus Beispiel 3 ergab ein Ethylenopolymer mit einer Schüttdichte von 254 g/l und einem  $\eta$ -Wert von 1,48 dl/g.

## Beispiele 8 und 9

## Polymerisation

In einen 1,4l-Rührautoklaven, der mit einer Vorlage von 150g Polyethylen beschickt und mit Argon inertisiert worden war, wurden 200 mg Triisobutylaluminium (gelöst in Hexan) und 18 ml

5 Hexan gegeben. Dann wurden die in Tabelle 2 angegebene Einwaage an Katalysator eingeschlossen, 9 bar N<sub>2</sub>, 1 bar H<sub>2</sub> und 10 bar Ethylen aufgepresst, die Reaktionsmischung auf 110°C temperiert und eine Stunde bei 110°C Reaktorinnentemperatur polymerisiert. Die Reaktion wurde durch Entspannen abgebrochen.

10 In der nachfolgenden Tabelle 2 sind sowohl für das erfindungsgemäße Beispiel 8, als auch für das Vergleichsbeispiel 9 die Produktivität der eingesetzten Katalysatoren angegeben.

15 Tabelle 2: Polymerisationsergebnisse

Bsp.	Katalysator aus Bsp.	Einwaage [mg]	Ausbeute [gPE]	Produktivität [gPE/gKat]
8	2	54	64	1185
9	4 (V)	79	43	544

20

25

30

35

40

## Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Katalysatorsystemen vom Typ der Ziegler-Natta-Katalysatoren, dadurch gekennzeichnet, dass es folgende Schritte umfasst:
  - 5 A) Kontaktieren eines anorganischen Metalloxides mit einer tetravalenten Titanverbindung und
  - 10 B) Kontaktieren der aus Schritt A) erhaltenen Zwischenstufe mit einer Magnesiumverbindung  $MgR^1_nX^{1-2-n}$ , worin  $X^1$  unabhängig voneinander Fluor, Chlor, Brom, Jod, Wasserstoff,  $NR^X_2$ ,  $OR^X$ ,  $SR^X$ ,  $SO_3R^X$  oder  $OC(O)R^X$ , und  $R^1$  und  $R^X$  unabhängig voneinander ein  $C_1-C_{20}$  lineares, verzweigtes oder cyclisches Alkyl, ein  $C_2-C_{10}$ -Alkenyl, ein Alkylaryl mit 1-10 C-Atomen im Alkylrest und 6-20 C-Atomen im Arylrest oder ein  $C_6-C_{18}$ -Aryl bedeuten und  $n$  gleich 1 oder 2 ist,
  - 15 C) Kontaktieren der aus Schritt B) erhaltenen Zwischenstufe mit einem Halogenierungsreagenz und
  - 20 D) Kontaktieren der aus Schritt C) erhaltenen Zwischenstufe mit einer Donorverbindung.
2. Verfahren zur Herstellung von Katalysatorsystemen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass in Schritt B) eine Magnesiumverbindung  $MgR^1_2$  verwendet wird.
- 25 3. Verfahren zur Herstellung von Katalysatorsystemen nach den Ansprüchen 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass in Schritt C) als Halogenierungsreagenz Chloroform verwendet wird.
4. Verfahren zur Herstellung von Katalysatorsystemen nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass in Schritt A) als anorganisches Metalloid ein Silicagel eingesetzt wird.
- 30 5. Verfahren zur Herstellung von Katalysatorsystemen nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass in Schritt A) als tetravalente Titanverbindung Titanetrachlorid eingesetzt wird.
- 35 6. Verfahren zur Herstellung von Katalysatorsystemen nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass in Schritt D) die Donorverbindung mindestens ein Stickstoffatom enthält.

7. Katalysatorsysteme vom Typ der Ziegler-Natta-Katalysatoren, herstellbar durch ein Verfahren gemäß den Ansprüchen 1 bis 6.
8. Vorpolymerisiertes Katalysatorsystem, enthaltend ein Katalysatorsystem nach Anspruch 7 und hinzupolymerisierte lineare C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>-1-Alkene im Massenverhältnis von 1:0,1 bis 1:200.
9. Verfahren zur Polymerisation oder Copolymerisation von Olefinen bei Temperaturen von 20 bis 150°C und Drücken von 1 bis 100 bar, dadurch gekennzeichnet, daß die Polymerisation oder Copolymerisation in Gegenwart mindestens eines Katalysatorsystems gemäß Anspruch 7 oder 8 und gegebenenfalls einer Aluminiumverbindung als Cokatalysator durchgeführt wird.
10. Verfahren zur Polymerisation oder Copolymerisation von Olefinen nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass als Aluminiumverbindung eine Trialkylaluminiumverbindung verwendet wird, deren Alkylgruppen jeweils 1 bis 15 C-Atome aufweisen.
11. Verfahren zur Polymerisation oder Copolymerisation von Olefinen nach den Ansprüchen 9 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass Ethylen oder Gemische aus Ethylen und C<sub>3</sub>- bis C<sub>8</sub>- $\alpha$ -Monoolefinen (co)polymerisiert werden.
12. Verwendung eines Katalysatorsystems nach Anspruch 7 oder 8 zur Polymerisation oder Copolymerisation von Olefinen.

25

30

35

40

Katalysatorsysteme vom Typ der Ziegler-Natta-Katalysatoren und ein Verfahren zu deren Herstellung

Zusammenfassung

5

Die vorliegende Erfindung betrifft Katalysatorsysteme vom Typ der Ziegler-Natta-Katalysatoren, ein Verfahren zu deren Herstellung, deren Verwendung zur Polymerisation von Olefinen, sowie Ethylenkopolymeren herstellbar mit diesem Katalysatorsystem.

10

15

20

25

30

35

40